

## ROYAUME DE BELGIQUE



SERVICE DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

## BREVET D'INVENTION

N° 561346

demande déposée le 3 octobre 1957 à 12 h.30' ;

brevet octroyé le 3 avril 1958.

SOCIETE : MONTECATINI, Società Generale per l'Industria  
Mineraria e Chimica, et K. ZIEGLER, résidant respectivement à  
MILAN (Italie) et à MÜLHEIM/Ruhr (Allemagne).

(Mandataire : Office PARETTE  
(Vve E. PARETTE & F. MAES) ).

MATIERES POREUSES ET CELLULAIRES.

(Inventeurs : P. MUSSO et G. GUZZETTA).

(ayant fait l'objet d'une demande de brevet déposée en Italie le 4 octobre  
1956, au nom de la Sté Montecatini, Società Generale per l'Industria  
Mineraria e Chimica - déclaration des déposants).

La présente invention a pour objet de nouveaux types de matières artificielles spongieuses ou cellulaires, tirées de hauts polymères ou copolymères d'oléfines ou dioléfines linéaires, spécialement des matières tirées du polypropylène, du polybutène, du polybutadiène ou du polyisoprène.

Les propriétés fondamentales les plus importantes des matières poreuses ou cellulaires, qui déterminent leurs applications, sont la densité apparente, la résistance mécanique et chimique,

l'uniformité de structure, les propriétés diélectriques et le degré d'intercommunication qui peut exister entre les cellules.

Suivant la présente invention, on fournit une matière cellulaire ou poreuse formée d'au moins un produit polymère de structure linéaire qui est, ou bien un polymère de l'un, ou un copolymère de deux ou plusieurs, des monomères choisis parmi le groupe des alpha-oléfinés et des dioléfinés conjugués, ou bien un copolymère de l'éthylène et d'un ou plusieurs monomères choisis dans ce groupe

On a trouvé qu'en utilisant des polymères d'hydrocarbures suivant l'invention, spécialement des polymères qui ont une forte teneur en matière cristallisable, on obtient des matières cellulaires et poreuses qui ont des caractéristiques plus utiles que celles des corps antérieurement connus, ces caractéristiques étant aussi variables sur une large gamme suivant le polymère utilisé (et donc suivant ses qualités particulières) et suivant le traitement auquel il est soumis. Les matières obtenues ont des qualités fortement améliorées en ce qui concerne la stabilité dimensionnelle à température élevée, la résistance mécanique et chimique, l'isolation thermique et acoustique, etc..., et les caractéristiques mécaniques varient entre les possibilités extrêmes, c'est-à-dire de la flexibilité à la rigidité, de l'élasticité à l'inélasticité, etc...

Parmi les polymères qui conviennent le mieux au but envisagé, figurent les polymères du propylène, du butène, du butadiène, de l'isoprène, obtenus comme décrit dans les brevets belges N° 543.259 du 30 novembre 1955, N° 549.554 du 14 juillet 1956, N° 545.952 du 10 mars 1956, N° 553.655 du 22 décembre 1956 et la demande de brevet belge N° 439.207 du 12 avril 1957.

Le procédé à appliquer pour préparer la matière est de préférence un procédé qui permette le traitement de polymères pulvérisés, parce que les polymères susdits sont normalement obtenus sous cette forme.

Ainsi, en frittant la poudre de polymère en présence ou en l'absence d'un agent gonflant approprié, à une température légèrement inférieure à son point de fusion, on obtient de très bons résultats. En faisant varier la pression et la grosseur de particules, on obtient des produits manufacturés qui ont le degré de porosité désiré.

Dans une variante de procédé pour la préparation de matières poreuses, on peut mélanger les matières en poudre avec des grains d'un sel soluble et les chauffer jusqu'à ce qu'elles soient ramollies ou fondues, afin d'obtenir un corps cohérent que l'on plonge alors dans un liquide exerçant une action solvante sur le sel, et inerte vis-à-vis du polymère. La quantité de sel doit être très supérieure à la quantité de polymère, si l'on veut obtenir des cellules communiquant entre elles, et donc une élimination complète du sel. La méthode ne convient pas pour former des matières cellulaires non poreuses, c'est-à-dire des matières cellulaires dans lesquelles les cellules n'ont pas de communication entre elles.

On a aussi obtenu de très bons résultats en incorporant, à la masse plastique, des substances capables de dégager des gaz quand elles sont chauffées, ou des gaz.

Dans le premier cas, on prend un sel décomposable, dégageant des gaz qui sont inertes vis-à-vis du polymère, et on le mélange au polymère finement divisé ou fondu, à une température à laquelle le sel est relativement stable. Puis, on élève la température jusqu'à ce que le polymère soit fondu, et que le sel se décompose, et on refroidit la masse spongieuse obtenue et on la solidifie. Parmi les sels capables de former du gaz, on citera des sels comme le carbonate d'ammonium, le bicarbonate de sodium et le nitrite d'ammonium; dans certains cas, il est commode de mélanger intimement le polymère avec de l'eau ou un autre liquide qui se vaporise à la température de fusion de la masse plastique.

Dans le deuxième cas, on insuffle un gaz à travers le polymère

fondus, et celui-ci, vu sa viscosité élevée, retient une certaine quantité de gaz sous forme de bulles. Quand on réduit la pression et que l'on refroidit le polymère jusqu'à ce qu'il soit solidifié, on obtient un produit spongieux ou cellulaire. Parmi les gaz qui conviennent, on peut mentionner l'azote, l'éthylène, l'air, l'oxygène, le méthane, l'éthane, l'anhydride carbonique, la vapeur d'eau, et aussi les vapeurs de solvants organiques à condition qu'ils ne dissolvent pas les polymères utilisés.

On peut façonner ou former ces produits cellulaires pendant leur préparation, ou bien on peut ensuite les couper ou les sectionner en formes désirées.

On a trouvé que de nombreuses propriétés physiques, et par suite l'utilité virtuelle des masses spongieuses, dépendent de la grandeur des pores; on peut les régler en faisant passer la mousse de polymère, y compris les bulles de gaz, à travers des tamis qui fractionnent les bulles. Plus les mailles du tamis sont serrées, plus les pores obtenus sont petits.

Les sortes de produits fabriqués que l'on peut obtenir avec les matières fournies par l'invention sont très nombreuses. Parmi celles-ci, on peut mentionner les feuilles et autres corps façonnés pour l'isolation thermique, acoustique et élastique, les flotteurs, les stratifiés en sandwich, les articles publicitaires, les emballages, jouets, revêtements, plaques filtrantes et cloisons d'accumulateurs. Sont spécialement intéressants les articles qui ont des propriétés d'échange d'ions, obtenues par le fait que la résine hydrocarbure est utilisée en mélange avec une résine échangeuse d'ions.

Les exemples suivants sont donnés pour illustrer la présente invention.

EXEMPLE 1.

On chauffe à 155°C un polypropylène pulvérulent d'un poids moléculaire moyen d'environ 400 000, puis on le comprime

dans une matrice, préalablement chauffée à 150°C, en appliquant une pression suffisante pour réduire de moitié le volume du polypropylène pulvérulent; par exemple une pression de 10 à 15 kg/cm<sup>2</sup>. Les particules se soudent entre elles, formant ainsi un corps poreux façonné d'une densité apparente de 0,58.

EXEMPLE 2.

On conduit le procédé comme dans l'exemple 1, en utilisant la poudre de polypropylène mélangée avec une résine échangeuses d'anions ou de cations.

Une feuille de 2mm d'épaisseur, moulée à partir du mélange, peut servir de membrane poreuse pour échange d'ions. On peut faire varier le degré de porosité de la membrane en faisant varier la pression de moulage. L'avantage des membranes ainsi obtenues, en ce qui concerne les matières poreuses de renforcement, est déterminé par leur inertie chimique, leur stabilité à des températures atteignant 130°C, et leurs bonnes caractéristiques mécaniques.

EXEMPLE 3.

On mélange un polybutène pulvérulent d'un poids moléculaire d'environ 200 000 avec du chlorure de sodium ou un autre sel soluble dans l'eau, en choisissant les deux matières de manière à obtenir une uniformité granulométrique maximum. Les proportions utilisées sont de 1 partie en poids de polybutène et 4 parties en poids de sel soluble. On effectue alors le moulage dans une matrice fermée pendant 20 minutes, à 190°C, sous une pression d'environ 120 kg/cm<sup>2</sup>. On refroidit l'article dans la matrice fermée, puis on le traite par l'eau, de préférence à 80-90°C jusqu'à ce que le sel soit complètement dissous.

On obtient un produit spongieux, d'une densité apparente d'environ 0,2, qui peut servir à de nombreux usages nécessitant la légèreté, la résistance chimique et la résistance au choc, même à des températures de 60 à 130°C.

EXEMPLE 4.

On traite le polybutène pulvérulent de l'exemple précédent, pendant 3 minutes à 75°C, par un mélange de 50 parties de benzène et 50 parties de toluène. Les grains gonflent par absorption du solvant. On refroidit le tout à la température ambiante, et on le débarrasse de l'excès de solvant en le pressant légèrement contre un filtre. Puis, on place la poudre dans un moule fermé, en quantité suffisante pour remplir seulement 1/3 du volume de celui-ci, et on chauffe à 180°C pendant 15 minutes.

On refroidit le tout à 100-120°C, on ouvre le moule, et on laisse refroidir à l'air. On obtient un corps façonné à structure poreuse, d'une densité apparente d'environ 0,25, présentant de bonnes propriétés d'isolement et de bonnes propriétés diélectriques, et une bonne résistance chimique et mécanique.

EXEMPLE 5.

On prend un haut polymère linéaire de butadiène obtenu par exemple suivant les indications du brevet belge 545.952 du 10 mars 1956 et on le mélange pendant 10 minutes dans un mélangeur à cylindres à 60°C, avec 40 parties en poids d'huiles minérales pour 100 parties en poids de polymère.

On ajoute alors 5 parties en poids d'oxyde de zinc, 3 parties en poids de soufre, 1,5 partie en poids de disulfure de mercaptobenzothiazole et 10 parties en poids de bicarbonate de sodium. On lamine le mélange en feuilles de 2mm d'épaisseur que l'on place dans un moule fermé, de 10 mm de hauteur. On chauffe le moule sous une presse à 165°C pendant 20 minutes. On le refroidit alors en dessous de 100°C, tout en maintenant le moule sous pression et on obtient une feuille de polybutadiène vulcanisé, de structure spongieuse, d'une densité apparente d'environ 0,25.

EXEMPLE 6.

On prend un mélange de 70 parties de polypropylène, d'un poids moléculaire d'environ 80 000, et de polybutène d'un poids moléculaire d'environ 120 000, et on chauffe à environ 280°C dans un autoclave jusqu'à ce qu'on obtienne une masse fondue relativement fluide. Puis, on insuffle de l'azote sous une pression d'environ 70 atmosphères, pendant que la masse est soumise à une vigoureuse agitation.

Quand on extrude la masse à travers une sortie d'autoclave au moyen de la pression du gaz, en la faisant arriver dans un agent de refroidissement, par exemple dans de l'eau maintenue à 70-80° C, on obtient une matière spongieuse d'une densité apparente d'environ 0,15.

R E S U M E .

1 - Matière cellulaire ou poreuse formée d'au moins un produit polymère de structure régulière qui est, ou bien un polymère de l'un ou un copolymère de deux ou plusieurs des monomères choisis dans le groupe des alpha-oléfines et des dioléfines conjuguées, ou bien un copolymère de l'éthylène et d'un ou plusieurs monomères choisis dans ce groupe.

2 - Matière comme ci-dessus, caractérisée par les points suivants pris séparément ou en combinaisons :

- a) Elle est formée d'un polypropylène très cristallin.
- b) Elle est formée d'un polybutène très cristallin.
- c) Elle est formée d'un polybutadiène très cristallin.
- d) Elle est formée d'un mélange de polypropylène et de polybutène très cristallins.
- e) Elle est formée d'un mélange de polybutadiène et de polyisoprène très cristallins.
- f) Elle est obtenue par frittage d'une poudre de ou des produits polymères.



g) Elle est obtenue par chauffage du ou des produits polymères, mélangés à une substance propre à dégager un gaz qui est insoluble dans le ou les produits et inerte vis-à-vis de ceux-ci.

h) Elle est obtenue par façonnage d'un corps cohérent à partir du ou des produits polymères mélangés à une matière granulée soluble dans l'eau, le corps étant ensuite traité par l'eau jusqu'à élimination de la matière granulée.

i) Elle est obtenue par insufflation d'un gaz à travers un ou des produits polymères fondus et agités.

j) Le ou les produits polymères sont mélangés à une résine échangeuse d'ions.

3 - Corps façonné obtenu à partir d'une matière cellulaire ou poreuse comme ci-dessus.

4 - Diaphragme échangeur d'ions obtenu à partir d'une matière poreuse comme ci-dessus.

5 - Matière granulée comprenant des grains poreux obtenus par broyage d'une matière poreuse comme ci-dessus.